

42-61-14995, Jan. 23, 1986, TRANSFER TYPE THERMAL TRANSFER RECORDING  
METHOD, KIMIE ENMANJI, et al., B41H 5\*26

6.1 14295

L9: 42 of 49

ABSTRACT:

PURPOSE: To perform the titled recording impacting a stable image enhanced in light fastness, by providing a resin layer, in which a tocopherol-

6.1 14295

L9: 42 of 49

cyclodextrin inclusion compound is dispersed, to a recording medium ~~which~~ under heating before irradiating the same subliming a sublimable leuco dye under heating before emitting the same with ultraviolet rays to emit light.

CONSTITUTION: A transfer sheet 4, which is formed by applying a resin layer (e.g., a casein layer) 3 having a sublimable leuco dye 2 dispersed therein and drying the same, is superposed to a recording medium 2, wherein a resin layer 1 having a leuco of cyclodextrin inclusion compound dispersed therein is formed onto a support 5, and heated from the side of the transfer sheet 4, by a thermal head to sublimate the sublimable leuco dye 2 and, thereafter, the recording medium 2 is separated from the transfer sheet 4 and irradiated with ultraviolet rays to form a stable image.

## ②公開特許公報 (A) 昭61-14995

③Int.Cl.

B 41 M 5/26

登録記号

101

序内整理番号

7447-2H

④公開 昭和61年(1986)1月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑤発明の名称 転写型感熱記録方法

⑥特開 昭59-136912

⑦出願 昭59(1984)7月2日

⑧発明者 円満字 公衛 尼崎市坂口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

⑨発明者 安藤 虎彦 尼崎市坂口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内

⑩出願人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

⑪代理人 弁理士 大岩 増雄 外2名

## 目 錄 表

## 1. 発明の名称

転写型感熱記録方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 加色昇華性染料を分散した樹脂層を対応面上に形成した転写シートと、トコフェロール・シクロデキストリン包被化合物を分散した樹脂層を支持体上に形成した記録媒体とを重ね合せ、転写シート側から感熱ヘッドで加熱して加色昇華性染料を昇華させ、その後記録媒体を転写シートから離して紫外光を照射することを特徴とする転写型感熱記録方法。

(2) トコフェロール・シクロデキストリンであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の転写型感熱記録方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## (発明の技術分野)

この発明は例えばファクシミリや周辺端末用プリンターの印字に使用する転写型感熱記録方法に関するものである。

## 【従来技術】

近年、ノンインパクト方式の記録装置が種々実用化されており、特に感熱記録装置は保守などの手間が省け、しかも無紙で無公害である上に、構造の複雑が簡単であるところから、情報処理等の高出力装置として需要が拡大している。例えばファクシミリや電算機の周辺端末プリンターにおいて、この種の感熱記録装置が出力用の印字手段として多く用いられるようになってきている。このうちカラー印字には転写型感熱記録が有望視されている。転写型感熱記録方式にはインク転写型と染料転写型があるが、周囲の出し易さなどの点で染料転写型が優れている。しかし、色の鮮やかさ、転写記録後の画像の安定性(染料の再昇華)などから、加色昇華性染料を使う方法が確立された。この方法を概要すると第1圖に示すように、対応面(1)上に加色昇華性染料(2)を分散した樹脂層(3)を形成した転写シート(4)と、支持体(5)上に酸性白土(6)を分散した樹脂層(7)を形成した記録媒体(8)を重ね合せ、対応面(1)の上から感熱ヘッドで

加熱すると、無色昇華性染料(2)が昇華して、記録媒体(3)の酸性白土(4)に吸着され、反応して発色する。この印染料は非昇華性となり、画像は安定化される。

しかし、上記無色昇華性染料は酸性白土との反応によって発色し、水溶性の酸基性染料となるため、耐光性の悪いものであった。このため、この染料の過色性を改善することが最大の問題となつた。

#### (発明の概要)

この発明は上記従来のものの欠点を除去する目的でなされたもので、記録媒体にトコフェロール・シクロデキストリン包被化合物を分散した樹脂層を設け、加熱により無色昇華性染料を昇華させた後、紫外光を照射することにより、発光させ、耐光性が向上し、安定した画像が得られる紙型感熱記録方法を提案するものである。

#### (発明の構成)

第2図はこの発明の一実施例による紙型感熱記録方法を示す模式図であり、紙零シート(4)は

第1面と同様に構成されているが、記録媒体(3)は、樹脂層(7)にトコフェロール・シクロデキストリン包被化合物(9)を分散したもののが支持体(5)上にコートされている。紙零シート(4)と記録媒体(3)を重ね合せ、対止膜(1)上から感熱ヘッドで加熱すると、無色昇華性染料(2)が昇華し、トコフェロール・シクロデキストリン包被化合物(9)と接触する。記録媒体(3)を紙零シート(4)と離して紫外光を照射すると、理由は不明であるが、無色昇華性染料(2)は発色する。発色して水溶性となった染料の周囲には水溶性のトコフェロール・シクロデキストリン包被化合物(9)が存在するので、染料の光過色の原因となる一重項吸収を消去し、耐光強度は向上する。

この発明で使用できる対止膜(1)としては、例えばセロハン、ポリエチレンテレフタレート(PET)シートなどの高分子フィルムおよびコンデンサ紙などがある。

無色昇華性染料(2)としては、ラクトン環が開いて発色する型、④置換基が切れて発色する型、

⑤プロトンを入れて発色する型の3種類が考えられ、市販品としてCSB-12(シアン)、CSB-13(シアン)、CBS-14(シアン)、CSR-13(マゼンタ)、CSR-14(マゼンタ)、CSY-12(イエロー)、CSY-13(イエロー)（以上いずれも日本各化学製、商品名）などがある。

ここで染料は樹脂5重量部に対して1~80重量部用いるのが好ましい。1重量部未満では印字部の反射強度が低すぎ、80重量部未満では充分な機械強度をもつ紙零シートが得られない。

樹脂層(3)、(7)を形成する樹脂としては、水溶性樹脂、例えばポリビニルアルコール、カゼイン、ゼラチン、酸性でんぶん、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ、カゼイン酸豆乳、ベニテン、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸アミド、ポリビニルスチルエーテル、ポリビニルピリジンおよびポリスチレンスルホン酸などがある。

トコフェロール・シクロデキストリン包被化合

物(9)の作り方としては、例えばトコフェロール層とシクロデキストリンの両者を複数（例えばジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等）に両者を複数し、しばらく搅拌の後、溶媒を除去する方法などがある。

トコフェロール層としては、α-トコフェロール、β-トコフェロール、γ-トコフェロール、δ-トコフェロール、5,7-ジメチルトコール、7-メチルトコール、5-メチルトコール、トコール、α-トコトリエノール、β-トコトリエノール、γ-トコトリエノール、δ-トコトリエノールなどが挙げられる。

シクロデキストリンとしては、α-, β-, γ-シクロデキストリンが挙げられる。

シクロデキストリン・トコフェロール包被化合物と樹脂の割合は、樹脂5重量部に対して、包被化合物1~20重量部が好ましく配合される。これより少なすぎると発色能が充分でなく、多すぎると塗膜の強度が悪くなる。

## (発明の実施例)

以下、この発明の実施例について説明する。

## 実施例1

無色界面活性剤CSB-12(株土谷化学製、商品名)3.2重量部と水16.8重量部をボールミルで一昼夜精練する。これと10%ポリビニルアルコール(S1700)溶解3重量部、ジドデシルジメチルアンモニウムプロマイド0.3重量部を混合して、20Hz:ブランソン超音波発生器で超音波を2分間照射する。このものを厚さ6μmのPETフィルムに最薄厚さ5μmになるように塗布し、乾燥して銀字シート(4)とする。

ε-トコフェロール0.01重量部とβ-シクロデキストリン1重量部をジメチルスルホキシド100重量部に溶解する。しばらく攪拌の後、ロータリエバボレータでジメチルスルホキシドを蒸発させる。このものを100重量部の水に溶かし、5000×gで10分間遠心して沈殿を捨てる。このものを更にロータリエバボレータで水を蒸発させ、ε-トコフェロール-β-シクロデキスト

リン包被化合物(9)とする。

この包被化合物10重量部を3%ポリビニルアルコール水溶液100重量部と共に一昼夜ボールミルで精練する。このものを厚さ8.5μmの上質紙に、最終厚さ10μmになるようにワイヤバーで塗布し、乾燥して記録媒体(8)とする。

銀字シート(4)と記録媒体(8)を重ね合せ、その上から200℃に加熱した分鋼を5秒間おく。記録媒体(8)を銀字シート(4)から離し、150mV/dの光強度の超高压水銀灯光を2分間照射するとOD0.91の青い記録が生じた。

この記録を10mV/dの光強度の寒天に100日間おいたが、反射強度はOD0.8にしか変化しなかった。

## 比較例

無性白土10重量部を8%ポリビニルアルコール水溶液100重量部と共にボールミルで一昼夜精練する。このものを厚さ8.5μmの上質紙に、最終厚さ10μmになるようにワイヤバーで塗布し、乾燥して記録媒体(8)とする。

実施例1の記録媒体と比較例で作った記録媒体とを重ね合せ、200℃に加熱した分鋼を5秒間おく。するとOD1.1の記録が得られた。

この記録を10mV/dの光強度の寒天に25日間おいたところ反射強度はOD0.5になって退色が認められた。

## 実施例2

無色界面活性剤CSR-13(株土谷化学製、商品名)3.2重量部と水16.8重量部をボールミルで一昼夜精練する。これと10%ポリビニルアルコール水溶液(S1700)3重量部およびソルビタンモノオレエート0.3重量部とを混合する。このものを厚さ6μmのPETフィルムに最薄厚さ5μmになるように塗布し、乾燥して銀字シート(4)とする。

β-トコフェロール0.005重量部とβ-シクロデキストリン1重量部とをN-メチルピロリドン100重量部に溶解する。しばらく攪拌の後、ロータリエバボレータでN-メチルピロリドンを蒸発させる。このものを100重量部の水に溶解

し、5000×gで10分間遠心して沈殿を捨てる。このものを更にロータリエバボレータで水を蒸発させ、β-トコフェロール-β-シクロデキストリン包被化合物(9)とする。

この包被化合物8重量部を8%ポリビニルアルコール水溶液100重量部と共に一昼夜ボールミルで精練する。このものを厚さ8.5μmの上質紙に最薄厚さ8μmになるようにワイヤバーで塗布し、乾燥して記録媒体(8)とする。

銀字シート(4)と記録媒体(8)とを重ね合せ、パルス数100Hz、パルス印加時間3ms、パルス電圧16V、紙通り速度16mm/sで厚膜感光ヘッドで記録した。記録媒体(8)を銀字シート(4)と離し、150mV/dの光強度の超高压水銀灯光を2分間照射したところ、OD1.0の記録を得た。このものを光強度10mV/dの寒天に100日間おいたところ、ODは0.9となり、あまり変化はなかった。

## (発明の効果)

以上説明したように、本発明によれば、対土壤

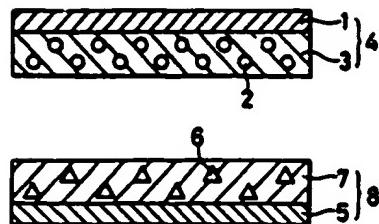
## 第1図

上に無色昇華性染料を分散した樹脂層を形成した  
紙質シートと、トコフェロール・シクロデキスト  
リン包被化合物を分散した樹脂層を支持体上に形  
成した記録媒体とを重ね合せ、紙質シートの上か  
ら感熱ヘッドで加熱して無色昇華性染料を昇華し、  
記録媒体のトコフェロール・シクロデキストリン  
包被化合物と光の存在の下で発色させるようにし  
たので、生じた色調の光過色をトコフェロール・  
シクロデキストリン包被化合物で防止するこ  
とができる、画像の安定性に優れている。

## 4. 記録の簡単な説明

第1図は従来の紙質感熱記録方法を示す模式  
図、第2図は本発明の一実施例による紙質感熱  
記録方法を示す模式図である。

各圖中、同一符号は同一または相当部分を示し。  
(1)は封止層、(2)は無色昇華性染料、(3)は樹脂  
層、(4)は紙質シート、(5)は支持体、(6)は酸性  
白土、(7)は樹脂層、(8)は記録媒体、(9)はトコ  
フェロール・シクロデキストリン包被化合物であ  
る。



## 第2図

